

Aluminum oxynitride having improved optical characteristics and method of manufacture

Publication number: DE3232069

Publication date: 1983-03-24

Inventor: HARTNETT THOMAS M (US); MAGUIRE EDWARD A (US); GENTILMAN RICHARD L (US)

Applicant: RAYTHEON CO (US)

Classification:






- International: **C01B21/082; C04B35/581; C09J161/06; C01B21/00; C04B35/581; C09J161/00;** (IPC1-7): C04B35/58; C01B21/072; C01F7/00; C04B35/64; C30B29/38; C30B31/06; F42B15/24; H01J61/30

- european: C01B21/082B3; C04B35/581; C09J161/06

Application number: DE19823232069 19820828

Priority number(s): US19810297897 19810831

Also published as:

 JP58074514 (A)
 JP5294737 (A)
 GB2169270 (A)
 GB2108945 (A) *
 FR2512003 (A1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for DE3232069

Abstract of corresponding document: **GB2108945**

A method of preparing substantially homogeneous aluminum oxynitride powder is provided comprising the steps (a) reacting aluminum oxide with carbon black in the presence of nitrogen, (b) heating to produce a reacted powder and (c) breaking down the resulting powder into particles in a predetermined size range. A method of preparing a durable optically transparent body from this powder is provided in which the presence of predetermined additives enhance the sintering process. Preferred dopant additives are boron, in elemental or compound form, and at least one additional element selected from the group of yttrium and lanthanum or compounds thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑪ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑪ DE 3232069 A1

⑤ Int. Cl. 3:

C04B35/58

C04B35/64

C01F7/00

C01B21/072

C30B31/06

C30B29/38

F42B15/24

H01J61/30

⑳ Aktenzeichen:

P 32 32 069.8

㉑ Anmeldetag:

28. 8. 82

㉒ Offenlegungstag:

24. 3. 83

④ Unionspriorität: ㉓ ㉔ ㉕

31.08.81 US 297897

⑦ Anmelder:

Raytheon Co., 02173 Lexington, Mass., US

⑧ Vertreter:

Dorner, J., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 8000 München; Hufnagel, W.,
Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch. Ing., Pat.-Anw., 8500 Nürnberg

⑦ Erfinder:

Hartnett, Thomas M., Nashua, N.H., US; Maguire, Edward
A., Ashland, Mass., US; Gentilman, Richard L., Acton,
Mass., US

Behördenbesitz

⑤ Verfahren zur Herstellung von homogenem Aluminiumoxynitrid sowie aus nach dem Verfahren hergestelltem Aluminiumoxynitrid bestehender Körper

Verfahren zur Zubereitung von im wesentlichen homogenem Aluminiumoxynitrid-Pulver, wobei man Gamma-Aluminiumoxyd mit Kohlenstoff in Anwesenheit von Stickstoff reagieren läßt und das sich ergebende Pulver zu Teilchen zermahlt, deren Größe innerhalb eines vorbestimmten Bereiches liegt. Ein Verfahren zur Herstellung eines dauerhaften optisch transparenten Körpers aus diesem Pulver umfaßt folgende Verfahrensschritte: Es wird ein grüner Körper aus im wesentlichen homogenem kubischen Aluminiumoxynitrid-Pulver geformt; dieser grüne Körper wird in einer Stickstoffatmosphäre und in Anwesenheit bestimmter Zusatzstoffe gesintert, die den Sinterprozeß verstärken. Diese Zusatzstoffe sind vorzugsweise Bor in elementarer Form oder in Form von Verbindungen und wenigstens ein zusätzliches Element aus der Yttrium- und Lanthangruppe oder ihrer Verbindungen. Das gesinterte polykristalline kubische Aluminiumoxynitrid hat eine Dichte von mehr als 99% der theoretischen Dichte, einen in-line-Transmissionsgrad von wenigstens 50% im Wellenlängenbereich von 0,3 bis 5 Mikron und einen Auflösungswinkel von 1 mrad oder weniger.

(32 32 069)

DE 3232069 A1

DE 3232069 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von homogenem Aluminiumoxynitrid

gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- Aluminiumoxyd-Pulver und Ruß werden in eine Reaktionskammer eingebracht,
- in die Reaktionskammer wird Stickstoff eingeführt,
- die Reaktionskammer wird erhitzt, derart daß das Aluminiumoxyd-Pulver und der Ruß und der Stickstoff miteinander reagieren und ein Pulver erzeugt wird, das im wesentlichen Aluminiumoxynitrid enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h gekennzeichnet, daß das durch die Reaktion entstehende Pulver bis zu 15 Gewichtsprozent Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid enthält, wobei das Verhältnis Aluminiumoxyd zu Aluminiumnitrid in dem Zusammensetzungsbereich von kubischem Aluminiumoxynitrid liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxyd und der Ruß miteinander vollständig vermischt in die Reaktionskammer eingeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt der Mischung im Bereich von 5,4 bis 7,1 Gewichtsprozent liegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxyd eine Reinheit von 99,98% und eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 0,06 Mikron besitzt und daß der Ruß eine Reinheit von 97,6% und eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 0,027 Mikron besitzt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Reaktionskammer auf eine Temperatur im Bereich von 1550 bis 1850° C erwärmt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Reaktionskammer zunächst für etwa eine Stunde auf eine Temperatur von etwa 1550° C und dann für etwa 40 Minuten auf eine Temperatur von 1750° C erwärmt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Reaktionskammer zunächst für etwa eine Stunde auf eine Temperatur von etwa 1620° C und dann für etwa 40 Minuten auf eine Temperatur von 1820° C erwärmt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h gekennzeichnet, daß der Erwärmungsvorgang ferner folgende Schritte umfaßt:
 - Zur Umwandlung des nicht temperaturständigen Gamma-Aluminiumoxyds, das in der Mischung vorhanden ist, in das temperaturbeständige Alpha-Aluminiumoxyd wird die Reaktionskammer zunächst auf eine Temperatur am unteren Ende des genannten Temperaturbereiches erwärmt,
 - um eine Reaktion der umgewandelten Pulvermischung mit dem Stickstoff und die Bildung von Aluminiumoxynitrid herbeizuführen, wird die Reaktionskammer sodann auf eine Temperatur am oberen Ende des genannten Temperaturbereiches erwärmt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h gekennzeichnet, daß das durch die Reaktion gebildete Pulver zu Teilchen mit einer Größe zwischen 0,5 und 5 Mikron zermahlen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, d a d u r c h gekennzeichnet, daß das Pulver in Luft erhitzt wird, bis in der Mi-

schung gegebenenfalls vorhandene organische Verunreinigungen im wesentlichen entfernt sind.

12. Verfahren nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch folgende Verfahrensschritte:

- Aus Aluminiumoxyd und Ruß wird eine Mischung zubereitet, deren Kohlenstoffgehalt im Bereich von 5,4 bis 7,1 Gewichtsprozent liegt,
- diese Mischung wird in einer strömenden Stickstoffatmosphäre eine Stunde lang bei einer Temperatur von etwa 1550° C und sodann während 40 Minuten bei einer Temperatur von wenigstens 1750° C zur Reaktion gebracht,
- nach der Reaktion wird die Mischung in einer Kugelmühle mit Aluminiumoxyd-Schleifkugeln in Methanol gemahlen,
- das gemahlene Pulver wird durch ein 400er Sieb gefiltert.

13. Verfahren nach Anspruch 12, d a d u r c h gekennzeichnet,

- daß das gefilterte Pulver getrocknet wird
- und daß das Pulver zur Beseitigung eventueller organischer Verunreinigungen in Luft erhitzt wird.

14. Verfahren zur Bildung eines transparenten gesinterten Aluminiumoxynitrid-Körpers aus nach Anspruch 1 hergestelltem Aluminiumoxynitrid, g e k e n n z e i c h n e t durch folgende Verfahrensschritte:

- Es wird eine Mischung aus Aluminiumoxyd und Ruß zubereitet,
- diese Mischung wird in Anwesenheit von Stickstoff bei einer Temperatur im Bereich von 1550 bis 1850° C zur Reaktion gebracht,
- aus der Mischung wird ein grüner Körper vorbestimmter Form gepreßt,
- dieser grüne Körper wird in eine Sinterkammer gebracht,
- in die Sinterkammer werden Dotierungszusatzstoffe eingeführt, die ein oder mehrere Elemente aus der Yttrium-

und Lanthangruppe oder deren Verbindungen umfassen,
- der grüne Körper wird in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur gesintert, die höher ist als 1900°C jedoch niedriger als der Schmelzpunkt von Aluminiumoxy-nitrid.

15. Verfahren nach Anspruch 14, d a d u r c h gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt in der genannten Mischung im Bereich von 5,4 bis 7,1 Gewichtsprozent liegt.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Dotierungszusatzstoffe sich während eines Teiles des Sintervorganges in der Dampfphase befinden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Dotierungszusatzstoffe während des Sintervorganges zu dem genannten Körper gelangen und durch diesen hindurch diffundieren.

18. Verfahren nach Anspruch 17, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Dotierungszusatzstoffe während des Sintervorganges an den Korngrenzen eine flüssige Phase erzeugen.

19. Verfahren nach Anspruch 15, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Dotierungszusatzstoffe mit der genannten Mischung vermischt werden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, d a d u r c h gekennzeichnet, daß die Menge der Dotierungszusatzstoffe nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent der genannten Mischung beträgt.

21. Verfahren nach Anspruch 14, ferner g e k e r n z e i c h n e t durch folgende Verfahrensschritte:

- Die Mischung wird nach der Reaktion in Teilchen mit einer Größe im Bereich von 0,5 bis 7 Mikron zermahlen,
- nach der Reaktion wird die Mischung zur Beseitigung orga-

nischer Verunreinigungen erhitzt.

insbesondere

22. Körper aus/nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestelltem kubischem Aluminiumoxynitrid gekennzeichnet durch

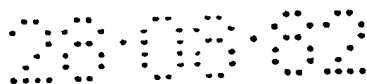
- eine Dichte von wenigstens 99% der theoretischen Dichte,
- einen in-line-Transmissionsgrad von wenigstens 50% im Wellenlängenbereich von 0,3 bis 5 Mikron
- und einen Auflösungswinkel von 1mrad oder weniger.

insbesondere

23. Körper aus dotiertem Aluminiumoxynitrid, das/nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21 hergestellt ist, gekennzeichnet durch

- eine Dichte von wenigstens 99% der theoretischen Dichte,
- und einen ir-line-Transmissionsgrad von wenigstens 50% im Wellenlängenbereich von 0,3 bis 5 Mikrometern.

24. Körper nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß er aus im wesentlichen einphasigem Aluminiumoxynitrid gebildet und mit Bor und wenigstens einem Element der Yttrium- und Lanthangruppe dotiert ist.



3232069

6



München, den 27. August 1982

Anwaltsaktenz.: 27 - Pat. 316

Raytheon Company, 141 Spring Street, Lexington, MA 02173,
Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zur Herstellung von homogenem Aluminiumoxynitrid
sowie aus nach dem Verfahren hergestelltem Aluminiumoxyni-
trid bestehender Körper

Die Erfindung betrifft das Gebiet dauerhafter transparenter Keramikverbindungen. Solche Werkstoffe werden benötigt für Anwendungsfälle, bei denen ein hoher Transmissionsgrad und gute bilderzeugende Eigenschaften im sichtbaren Bereich und im Infrarotbereich erforderlich sind. Diese Forderungen werden sowohl bei militärischen als auch bei kommerziellen Anwendungen angetroffen. So werden z.B. für Geschoße sogenannte Dome benötigt, die für Infrarotstrahlung durchlässig sind. Verschiedene Arten von Dampfampfen benötigen transparente Kolben. Viele transparente Materialien sind für diese Anwendungsfälle nicht genügend dauerhaft. Die einschlägige Forschung ist deshalb auf die Entwicklung transparenter Keramikwerkstoffe gerichtet. Viele Keramikverbindungen besitzen zwar die geforderte Dauerhaftigkeit, sind jedoch für die genannten Anwendungsfälle nicht genügend transparent. Aluminiumoxyd beispielsweise ist zwar ein sehr hartes Material, besitzt jedoch keine ausreichende Transparenz und bewirkt eine sehr starke Lichtstreuung. Bei der Suche nach einem geeigneten Material müssen außerdem die Herstellkosten in Betracht gezogen werden; Verfahren, die eine individuelle Herstellung der für die ange-deuteten Einsatzzwecke erforderlichen Fenster benötigen, kommen daher aus Kostengründen nicht in Betracht. Von diesem Gesichtspunkt aus sind z.B. Warmpreßverfahren uner-

wünscht. Als Alternative sind Massenherstellverfahren anzustreben. Insbesondere kommen Sinterverfahren in Betracht, die die gleichzeitige Herstellung einer Vielzahl von Einheiten ermöglichen. Das Sintern transparenter Keramikwerkstoffe ist jedoch wenig bekannt und wird kaum praktiziert.

Aluminiumoxynitrid ist ein vielversprechender Werkstoff für Anwendungsfälle, die ein breites Transmissionsspektrum erfordern. Der bisher einzige bekannte Versuch zur Herstellung eines gesinterten Aluminiumoxynitridkörpers ist in der US-PS 42 41 000 beschrieben. Die pulverförmigen Ausgangsstoffe werden vermischt und anschließend gesintert. Dabei findet sowohl eine Reaktion der Ausgangsstoffe als auch ihre Sinterung statt. Das Endprodukt ist ein Oxynitridkörper, der jedoch für die eingangs erwähnten Anwendungsfälle nicht genügend transparent ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines im wesentlichen homogenen kubischen Aluminiumoxynitridpulvers anzugeben, das sich sintern läßt und für die Herstellung dauerhafter transparenter Keramikfenster eignet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruches 1 gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des Verfahrens gemäß der Erfindung sowie ein Aluminiumoxynitridkörper sind in den Unteransprüchen beschrieben. Auf sie wird hier ausdrücklich verwiesen.

Ausgehend von dem nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten im wesentlichen homogenen Aluminiumoxynitridpulver lassen sich unter Verwendung spezifischer Zusatzstoff Fenster herstellen, die sowohl im sichtbaren als auch im Infrarotbereich die gewünschte Transparenz besitzen.

Das Verfahren zur Herstellung von homogenem Aluminiumoxynitridpulver beinhaltet folgende Schritte: Aluminiumoxynitridpulver und Ruß werden in eine Reaktionskammer verbracht; sodann wird Stickstoff in die Kammer geleitet; schließlich wird die Kammer erwärmt, so daß die Pulver und das Gas reagieren und ein Pulver entsteht, das einen wesentlichen Anteil von Aluminiumoxynitrid enthält. Das durch die Reaktion entstehende Pulver kann außerdem bis zu 15 Gewichtsprozent Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid enthalten, wobei das Verhältnis von Aluminiumoxyd zu Aluminiumnitrid im Zusammensetzungsbereich von kubischem Aluminiumoxynitrid liegt.

Ein Verfahren zur Herstellung transparenter gesinterter Aluminiumoxynitridkörper umfaßt folgende Verfahrensschritte: Es wird eine Mischung von Aluminiumoxyd und Ruß hergestellt; die Mischung wird in Anwesenheit von Stickstoff bei einer Temperatur im Bereich von 1550 bis 1850° C zur Reaktion gebracht; aus der Mischung wird ein gepreßter grüner Körper vorbestimmter Form gepreßt; der grüne Körper wird in eine Sinterkammer verbracht; in die Kammer werden Dotierungszusatzstoffe verbracht, die ein oder mehrere Elemente aus der Yttrium- und Lanthangruppe oder deren Verbindungen enthalten; der grüne Körper wird bei einer Temperatur gesintert, die größer ist als 1900° C jedoch niedriger als der Schmelzpunkt von Aluminiumoxynitrid. Die Dotierungszusatzstoffe befinden sich während eines Teiles des Sinterschrittes in der Gasphase, gelangen in diesem Zustand zu dem Körper und diffundieren durch ihn hindurch. Die Menge der Dotierungszusatzstoffe übersteigt nicht 0,5 Gewichtsprozent des Gewichtes des grünen Körpers. Die Ausgangsmischung hat einen Rußanteil, der vorzugsweise im Bereich von 5,4 bis 7,1 Gewichtsprozent liegt. Nach der Reaktion wird die Mischung vorzugsweise zu Teilchen mit einer Größe von 0,5 bis 5 Mikron zermahlen und in Luft oder Sauerstoff erhitzt, um gegebenenfalls vorhandene organische Verunreinigungen zu entfernen.

Der Körper aus kubischem Aluminiumoxynitrid besitzt eine Dichte von wenigstens 99% der theoretischen Dichte, einen "in-line-Transmissionsgrad" von wenigstens 50% im Wellenlängenbereich von 0,3 bis 5 Mikron und eine Bildauflösung von 1 mrad oder weniger.

Im folgenden sei die Erfindung durch die Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels näher erläutert: Es wird ein im wesentlichen homogenes kubisches Aluminiumoxynitrid-Pulver hergestellt, indem man Gamma-Aluminiumoxyd mit Kohlenstoff in einer Stickstoffatmosphäre reagieren läßt. Zunächst werden Aluminiumoxyd und Ruß trocken gemischt. Dies geschieht beispielsweise in einem Patterson-Kelly-Zweischalenmischer. Die Mischzeit beträgt bis zu 2 Stunden. Das Aluminiumoxyd besitzt vorzugsweise eine Reinheit von wenigstens 99,98% und eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,06 Mikron. Der Ruß besitzt eine Reinheit von nicht weniger als 97,6% mit einem 2,4%-igen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,027 Mikron. Der Kohlenstoffgehalt der Mischung liegt im Bereich von 5,4 bis 7,1 Gewichtsprozent. Eine bevorzugte Mischung enthält 5,6 Gewichtsprozent Ruß und 94,4 Gewichtsprozent Aluminiumoxyd. Die Aluminiumoxyd-Kohlenstoff-Mischung wird in einen Tiegel aus Aluminiumoxyd gegeben und in einer Atmosphäre strömenden Stickstoffes bei einer Temperatur von 1550° C bis 1850° C zur Reaktion gebracht. Die Zeit beträgt bis zu 2 Stunden bei Maximaltemperatur. Die Wärmebehandlung erfolgt in zwei Schritten. In dem ersten Schritt wird eine Temperatur von etwa 1550° C während etwa einer Stunde angewendet. Bei einem geeigneten Verhältnis von Aluminiumoxyd zu Kohlenstoff reagiert das nicht temperaturstabile Gamma-Aluminiumoxyd nur teilweise mit Kohlenstoff und Stickstoff, wobei sowohl Alpha-Aluminiumoxyd als auch Aluminiumnitrid entsteht. Ein einstündiges Glühen bei 1550° C reicht aus, um die geeignete Menge Al_2O_3 zu AlN umzuwandeln. In dem zweiten Schritt, der von etwa 40 Minuten dauert, liegt die Tempera-

bei 1750° C oder darüber, ist jedoch niedriger als der Schmelzpunkt von Aluminiumoxynitrid, der bei 2040° C liegt. Dabei verbinden Alpha-Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid sich zu kubischem Aluminiumoxynitrid.

Das aus der Wärmebehandlung resultierende Reaktionsmaterial besteht vorwiegend aus kubischem Aluminiumoxynitrid, kann jedoch auch Aluminiumoxyd und/oder Aluminiumnitrid in Mengen bis zu 15 Gewichtsprozent enthalten, wobei das Verhältnis Aluminiumoxyd zu Aluminiumnitrid in dem Bereich der Zusammensetzung von kubischem Aluminiumoxynitrid liegt. Die Mengen von Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid können durch die Wärmebehandlung gesteuert werden. Die Menge des in der ersten Wärmebehandlungsschritt erzeugten Aluminiumnitrids hängt ihrerseits von dem Kohlenstoffanteil in der Ausgangsmischung ab.

Die folgende Tabelle I veranschaulicht die Wirkung unterschiedlicher Kohlenstoffmengen in der Ausgangsmischung und unterschiedlicher Temperaturen während des zweiten Wärmebehandlungsschrittes (der erste Schritt bestand in einem einstündigen Glühen bei 1550° C außer für die Probe 5, die bei 1620° C behandelt wurde).

Tabelle I

| Probe | Gewichts-% Kohlenstoff | Temp. (°C) | Zeit (min) | % ALN | % Al ₂ O ₃ | % ALON |
|-------|---------------------------|---------------|---------------|----------|-------------------------------------|-----------|
| 1 | 5.6 | 1750 | 40 | 3.2 | 10.0 | 86.8 |
| 2 | 7.1 | 1750 | 40 | 4.0 | 0 | 96.0 |
| 3 | 6.5 | 1750 | 40 | 1.88 | 0 | 98.12 |
| 4 | 5.9 | 1750 | 40 | 0.85 | 0 | 99.15 |
| 5 | 5.6 | 1820 | 40 | Spuren | Spuren | 99.9+ |

Bei der bevorzugten Wärmebehandlung ergibt sich als Resultat eine Verbindung, die im wesentlichen aus 100% Aluminiumoxynitrid besteht und der Probe 5 entspricht. Eine andere bevorzugte resultierende Verbindung ist die der Probe 1. Das resultierende Aluminiumoxynitrid-Pulver besteht aus zusammengebackenen Teilchen, die sich in einer Kugelmühle leicht zu Teilchen mit einer Größe von 0,5 bis 5 Mikron zermahlen lassen.

Das durch die der Reaktion entstandene Material wird in einer mit Polyurethan oder Gummi ausgekleideten Kugelmühle zermahlen, wobei Methanol als Mahlfliuid und Kugeln aus Aluminiumoxyd als Mahlkörper verwendet werden. Die Mahldauer beträgt 16 Stunden. Das gemahlene Pulver wird durch ein 400er Sieb gegeben und bei einer Temperatur von 65° C bis zu 24 Stunden getrocknet. Nach dem Trocknen wird das Pulver für die Dauer von 2 Stunden an Luft bei 600° C erhitzt, um organische Verunreinigungen zu entfernen.

Sodann werden Sinterhilfen in Form geringer Mengen (bis zu 0,5 Gewichtsprozent des Aluminiumoxynitrid-Pulvers) ausgewählter Dotierungszusatzstoffe hinzugefügt. Die Zusatzstoffe können ein Element aus der Yttrium- und Lanthangruppe oder ihrer Verbindungen enthalten. Es ist anzunehmen, daß andere Elemente der Lanthanidenreihe gleichfalls Verwendung finden können. Vorzugsweise werden die Oxyde der genannten ausgewählten Elemente verwendet. Es kann auch eine Kombination der Dotierungszusatzstoffe Verwendung finden, solange die Gesamtmenge der Zusatzstoffe die genannten 0,5 Gewichtsprozent nicht überschreitet. Eine bevorzugte Kombination enthält 0,08 Gewichtsprozent Yttriumoxyd (Y_2O_3) und 0,02 Gewichtsprozent Lanthanoxyd (La_2O_3). Alternativ können die Dotierungszusatzstoffe zugefügt werden, während das Aluminiumoxynitrid-Pulver in der Kugelmühle zermahlen wird.

Das die Zusatzstoffe enthaltende Aluminiumoxynitrid-Pulver

wird in Gummiformen vorbestimmter Gestalt gebracht und bei Drücken von mehr als 15000 psi isostatisch gepreßt. Hierdurch entstehen grüne Körper, die anschließend gesintert werden. Die Körper werden in Behälter gebracht, die sich in der Sinterkammer befinden. Die Behälter bestehen entweder ganz aus Bornitrid oder teilweise aus Bornitrid und zum anderen Teil aus Molybdän. Das Sintern findet in einer stillstehenden Stickstoffatmosphäre bei 0 bis 5 psig statt. Um ein Material mit hoher Transparenz zu erhalten, wird eine Sintertemperatur angewendet, die höher ist als 1900°C jedoch niedriger als der Schmelzpunkt von Aluminiumoxynitrid, der bei etwa 2140° C liegt. Die Sinterzeit beträgt wenigstens 24 Stunden und kann bis 48 Stunden dauern.

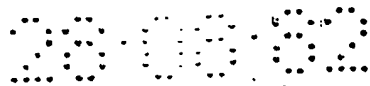
Tabelle II

| Probe | Y ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | Temp./ °C | Zeit/ h | in-line- Trans./% | Dicke/ mm | Dichte/ % | opt. Auflösung |
|-------|-------------------------------|--------------------------------|--------------|------------|----------------------|--------------|--------------|-------------------|
| 1 | null | null | 1930 | 23 | opak | 1.7 | 98 | - |
| 2 | 0.08 | 0.02 | 1930 | 1 | 5 | 0.82 | 98+ | - |
| 3 | 0.08 | 0.02 | 1930 | 24 | 80 | 1.45 | 99+ | 1 mrad |
| 4 | 0.25 | null | 1930 | 48 | 53 | 1.35 | 99+ | 1 mrad |
| 5 | 0.08 | 0.02 | 1730 | 3 | opak | 1.5 | - | - |
| 6 | 0.08 | 0.02 | 1910 | 8 | 5 | 0.8 | 98 | - |

Tabelle II veranschaulicht den Einfluß der Zusatzstoffe, der Zeit sowie der Temperatur auf die resultierende Transparenz des Aluminiumoxynitrids. Die Dichte wurde nach dem archimedischen Prinzip ermittelt. Der in-line-Transmissionsgrad wurde mit einem Perkin-Elmer 457 Gitter-Infrarot-Spektrophotometer bei einer Wellenlänge von 4 Mikron ermittelt. Der Auflösungswinkel wurde unter Verwendung des Standard USAF-Auflösungs-Testmusters 1951 gemessen. Die Temperaturen wurden bis auf 10° C genau eingehalten. Eine Temperatur von 1900° ist

die Minimaltemperatur für die Herstellung eines transparenten Materials, wenn die geeignete Menge Y_2O_3 und/ oder La_2O_3 gegeben ist. Die optimale Menge an Zusatzstoffen ist die Mindestmenge, die benötigt wird, um an den Korngrenzen eine flüssige Phase zu erzeugen, die anfangs als zweite Phase nach der Sintern noch nicht vorhanden sind. Obwohl 0,1 Gewichtsprozent die besten Ergebnisse erbrachten, sind kleine Spurenmengen von etwa 0,05 Gewichtsprozent vermutlich geeignet. Das heißt, daß sich bei oder in der Nähe von $1900^\circ C$ eine flüssige Phase ausbildet, die eine rasche Verdichtung und Poren-beseitigung bewirkt. Die flüssige Phase verschwindet, wenn Y und La mit dem Aluminiumoxynitrid in feste Lösung gehen. Vermutlich findet dieser Sinterprozeß der flüssigen Phase bei Sintertemperatur zu Beginn des Sinterprozesses statt. Anschließend handelt es sich um Festkörperdiffusion, durch welche die verbleibende Porosität beseitigt und der wesentliche Anteil der Transparenz erzielt wird. Die Beseitigung der Porosität durch Festkörperdiffusion läuft sehr langsam ab, so daß längere Zeiten benötigt werden. Die bevorzugte Mindestdauer beträgt 24 Stunden. Dies wird durch die Proben 2 und 6 bestätigt, die trotz angemessener Menge an Zusatzstoffen transluzent geblieben sind, da die Dauer der Sinterung auf eine bzw. acht Stunden beschränkt war.

Es sei erwähnt, daß die vorangehend erörterten Zusatzstoffe weder mit dem Aluminiumoxynitrid-Pulver vor dem Sintern vermischt noch in direkten Kontakt mit dem grünen Körper gebracht werden müssen. Zur Dotierung des Aluminiumoxynitrid genügt es, daß der ausgewählte Zusatzstoff in der Sinterkammer verfügbar ist. Es wurde tatsächlich eine unerwartete Verbesserung der Transparenz von gesintertem Aluminiumoxynitrid nach dem Sintern eines grünen Körpers beobachtet, der ausschließlich aus Aluminiumoxynitrid-Pulvern bestand und der sich in der Nachbarschaft eines grünen Körpers befand, welcher Yttriumoxyd enthielt und auf einer Bornitrid-



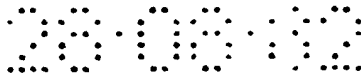
3232069

- 8 - 14

Plattform lag. Somit kann die Einführung der Zusatzstoffe in die Sinterkammer auch nach anderen Verfahren erfolgen, die geeignet sind, eine Dotierung des Aluminiumoxynitrid-Formlings aus der Gasphase zu ermöglichen.

Eine Erklärung der Dampf-dotierung durch die Anwesenheit spezifischer Zusatzstoffe zur Intensivierung des Sintervorganges ist vermutlich die folgende: Bei Sintertemperaturen besitzt die Aluminiumoxynitrid-Mischung einen signifikant hohen Dampfdruck der Al_xO_y -Gasarten. Das Al_xO_y -Gas reagiert mit in der Nähe vorhandenem Bornitrid, das sich in dem Behälter befindet, so daß B_2O_3 -Gas und/oder $AlBO_2$ -Gas sowie AlN -Feststoffe entstehen. Die B_2O_3 -und/oder $AlBO_2$ -Gase wandern zum Aluminiumoxynitrid und reagieren mit diesem und erzeugen eine flüssige Phase an den Korngrenzen, wodurch das Sintern im frühen Stadium verstärkt wird. Falls Yttriumoxyd als Zusatzstoff verwendet wird findet auch eine Wechselwirkung des B_2O_3 mit yttriumdotiertem Aluminiumoxynitrid oder reinem Y_2O_3 statt, so daß YBO_2 -Gas erzeugt wird. Das YBO_2 -Gas wandert zu dem Aluminiumoxynitrid und dotiert es mit Bor und Yttrium. Falls andere Elemente als Zusatzstoffe verwendet werden, reagiert das B_2O_3 in gleicher Weise und verursacht eine entsprechende Dampf-dotierung des Aluminiumoxynitrids. Es ist anzunehmen, daß diese Zusatzstoff-dotierung das Endstadium des Sinterns unterstützt, indem sie entweder eine Lösungshemmung oder Abscheidungen aus der zweiten Phase verursacht, wodurch die Korngrenzen fixiert und somit exzessives Kornwachstum verhindert wird, das andernfalls die Poren in den Kornstrukturen "festhält".

Eine andere mögliche Erklärung besteht darin, daß das Yttrium oder dessen Verbindungen die Bildung einer flüssigen Phase verursachen. Die flüssige Phase begünstigt eine rasche Verdichtung und eine sehr wirksame Porenbeseitigung in den Frühstadien des Sinterns, so daß während des Endstadiums des Sintervorgangs weniger Porosität beseitigt werden muß und hohe



3232009

- 10 - 15

Dichte und Transparenz erreicht werden. Bei einem derartigen Mechanismus wird das Bor nur für den Transport von Yttrium zu dem Aluminiumoxynitrid benötigt.

Das Verfahren gemäß der Erfindung vermeidet viele der Probleme, die bei der Herstellung von Aluminiumoxynitrid üblicherweise auftreten, wenn Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid miteinander gemischt zur Reaktion gebracht werden. Zu diesen Problemen gehören die unterschiedlichen Reinheitsgrade, die große Teilchengröße und starke Größenstreuung handelsüblichen Aluminiumnitrids, die zur Bildung des Aluminiumoxynitrids erforderlichen langen Reaktionszeiten sowie die für die Verkleinerung der Teilchengröße erforderlichen langen Mahldauer, die ihrerseits wiederum den Gehalt an anorganischen Verunreinigungen in dem Aluminiumoxynitrid vergrößern. Außerdem verringert das vorangehend beschriebene Verfahren die Herstellungskosten, indem die Verwendung des teureren Aluminiumnitrids als Ausgangsstoff vermieden wird, die Reaktionszeiten zur Bildung des Aluminiumoxynitrids kürzer sind und die Zeiten für das Zermahlen zu einem homogenen sinterfähigen Pulver geeigneter Teilchengröße verringert werden. Das nach dem vorangehend beschriebenen Verfahren hergestellte Aluminiumoxynitrid-Pulver verbessert auch die Reproduzierbarkeit des Sintervorganges und vergrößert die Transparenz des gesinter-ten Produktes.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.